

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-111847

(P2000-111847A)

(43) 公開日 平成12年4月21日 (2000.4.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 2 C 7/04		G 0 2 C 7/04	2 H 0 0 6
C 0 8 F 30/02		C 0 8 F 30/02	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-278796

(22) 出願日 平成10年9月30日 (1998.9.30)

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(71) 出願人 391012774

中林 宣男

千葉県松戸市小金原5丁目6番20号

(71) 出願人 592057341

石原 一彦

東京都小平市上水本町3-16-37

(72) 発明者 中里 克己

茨城県つくば市春日2-26-2

(72) 発明者 猪又 潔

茨城県つくば市花畑3-9-7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ソフトコンタクトレンズ材料

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度に優れたソフトコンタクトレンズ材料を提供する。

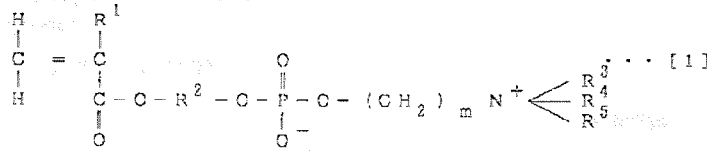
【解決手段】 A成分としてホスホリルコリン類似基含有(メタ)アクリレート、B成分としてその他共重合可能なビニル単量体およびC成分として4官能単量体を含む重合性単量体混合物を重合してなるソフトコンタクトレンズ材料。

【特許請求の範囲】

* 【化1】

【請求項1】 A成分として、下記の一般式 [1]

*

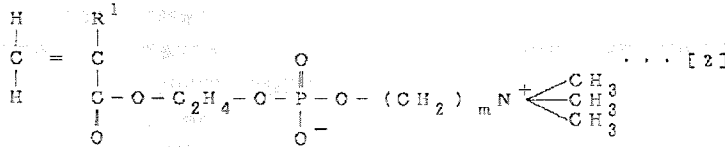


(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は、 $(\text{CH}_2\text{CHR}^6)_n$ または $(\text{CH}_2\text{CHR}^6\text{O})_n$ CH_2CHR^6 を示し(ただし、 R^6 は水素原子又はメチル基を示し、 n は1~8の整数を示す)、または炭素数3~10の炭化水素基、また、 m は2~4の整数、 R^3 、 R^4 および R^5 は炭素数1~8のアルキル基を示す。)で示される単量体とB成分として、一般式 [1] ※

※の単量体と共重合可能な単官能ビニル系単量体およびC成分として、官能基を4個以上有する架橋性単量体とを含有する単量体組成物を重合させてなるソフトコンタクトレンズ材料。

【請求項2】 A成分として、下記の一般式 [2]

【化2】



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示す。)で示される単量体とB成分として、一般式 [2] のモノマーと共重合可能な単官能ビニル系単量体およびC成分として、官能基を4個以上有する架橋性単量体とを含有する単量体組成物を重合させてなるソフトコンタクトレンズ材料。

【請求項3】 A成分の単量体が5~89.99重量%、B成分の単量体が10~94.99重量%およびC成分の架橋性単量体が0.01~20重量%を含有する単量体組成物を重合させてなる請求項1または2記載のソフトコンタクトレンズ材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ソフトコンタクトレンズ材料に関する。さらに詳細には、機械的強度、耐久性に優れたソフトコンタクトレンズ材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 コンタクトレンズは、メチルメタクリレートのような疎水性モノマーを主成分とするハードコンタクトレンズと2-ヒドロキシエチルメタクリレートのような親水性モノマーを主成分とする含水性ソフトコンタクトレンズに分けられ、広く利用されている。このメチルメタクリレートからなるハードコンタクトレンズは最も古くから使用されているもので、機械的強度、耐汚性に優れている。さらに最近では角膜への酸素供給の点から、有機シラン系化合物やフッ素化合物を含有する酸素透過性の高いハードコンタクトレンズへと取って替わられてきている。しかし、これらのハードコンタクトレンズは有機シラン系化合物を含有することにより酸素透過性が付与されるが、涙液中のタンパク質や脂質などの汚れが付着しやすい、また割れやすいなどの欠点を有

している。

【0003】 一方、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを主成分とする含水性ソフトコンタクトレンズはハードコンタクトレンズと比較して目に馴染みやすく、装着感に優れたレンズである。しかし、含水率が40%以下の低含水のものでは酸素透過性、装着感等に不十分な点も多くあるため、最近では装着感の向上を目的にメタクリル酸、N-ビニルピロリドンを含有した高含水性ソフトコンタクトレンズも利用されるようになってきた。一般に高含水ソフトコンタクトレンズは高酸素透過性と装着感に優れるという特徴を有しているが、逆に涙液中の蛋白質、脂質等が沈着しやすくなるため、コンタクトレンズの性能が低下するという欠点がある。

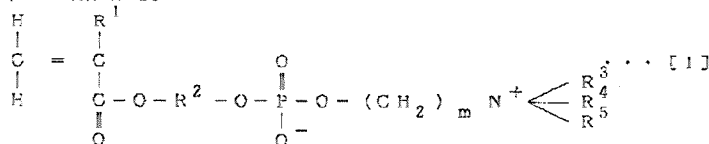
【0004】 これら涙液中のタンパク質、脂質の吸着を改善するために2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンを含有するコンタクトレンズ材料が提案された(特表平6-502200号公報、特開平5-107511号公報、特開平6-43400号公報、特開平6-43401号公報、特開平6-313865号公報、特開平7-159736号公報)。しかしながら、この材料から作成したコンタクトレンズは優れた抗タンパク吸着性、抗脂質吸着性等の耐汚染性の性能を有しているが、強度や耐久性の面では必ずしも十分なものではなかった。したがって、本発明のコンタクトレンズ材料は前記問題点を解決するため、コンタクトレンズを作製したときに機械的強度、耐久性に優れたソフトコンタクトレンズを提供することにある。

【0005】

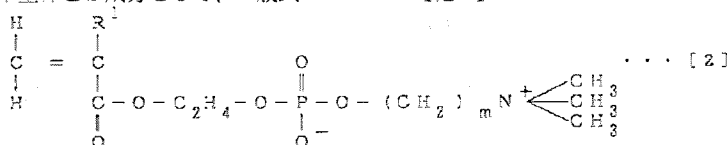
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、機械的強度および耐久性に優れたソフトコンタクトレンズ材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の問題点について鋭意検討した結果、特定のホスホリルコリン類似基を有する単量体、これと共重合可能な単量体、および官能基を4個以上有する架橋性単量体を重合すると、機械的強度に優れ、また耐久性優れたコンタクトレ*



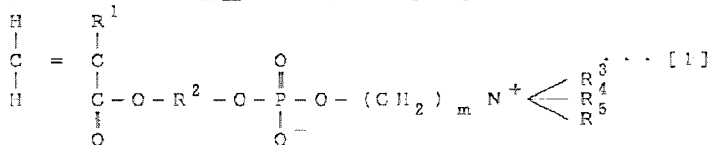
【0009】（式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 は、 $(\text{CH}_2\text{CHR}^5)_n$ または $(\text{CH}_2\text{CHR}^6\text{O})_n$ 、 R^3 は炭素数3～10の炭化水素基、また、 m は2～4の整数、 R^4 および R^5 は炭素数1～8のアルキル基を示す。）で示される単量体とB成分として、一般式 ※



【0012】（式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示す。）で示される単量体とB成分として、一般式

【2】のモノマーと共重合可能な単官能ビニル系単量体およびC成分として、官能基を4個以上有する架橋性単量体とを含有する単量体組成物を重合させてなるソフトコンタクトレンズ材料。

【0013】（3）A成分の単量体が5～89.99重量%、B成分の単量体が10～94.99重量% ★



【0016】（式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は $(\text{CH}_2\text{CHR}^3)_n$ または $(\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{O})_n$ 、 R^3 は炭素数3～10の炭化水素基を示し、また、 m は2～4の整数を示す。）で表わされる単量体、B成分として一般式【1】の単量体と共重合可能な単官能系ビニル単量体および、C成分として官能基を4個以上有する架橋性単量体とを含有する単量体組成物を重合させてなるソフトコンタクトレンズ材料である。

【0017】前記A成分の一般式【1】で表される単量体としては、例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル-2-

※レンズ材料となる知見を得て、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は次の（1）～（3）である。

【0007】（1）A成分として、下記の一般式【1】

【0008】

【化3】

※【1】の単量体と共重合可能な単官能ビニル系単量体およびC成分として、官能基を4個以上有する架橋性単量体とを含有する単量体組成物を重合させてなるソフトコンタクトレンズ材料。

【0010】（2）A成分として、下記の一般式【2】

【0011】

【化4】

★C成分の架橋性単量体が0.01～20重量%およびを含有する単量体組成物を重合させてなる前記のソフトコンタクトレンズ材料。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のコンタクトレンズ材料は、A成分として下記一般式【1】

【0015】

【化5】

（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、4-（メタ）アクリロイルオキシブチル-4-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシエチル-2-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシジエトキシエチル-2-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-（トリメチルアンモニオ）プロピルホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピル-2-（トリメチルアンモニオ）プロピルホスフェート、4-（メタ）アクリロイルオキシブチル-4-（トリメチルアンモニオ）プロピルホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシプロピル-2-（トリメチルアンモニオ）プロピルホスフェート、2-（メ

タ) アクリロイルオキシジエトキシプロピル-2- (トリメチルアンモニオ) プロピルホスフェート等を挙げることができる。より好ましくは、入手性等の点から、2- (メタ) アクリロイルオキシエチル-2- (トリメチルアンモニオ) エチルホスフェート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチル-2- (トリメチルアンモニオ) プロピルホスフェートが挙げられる。

【0018】前記B成分の単官能ビニル単量体としては一般式〔1〕と共重合性を有するものであればよく、例えばメチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリセロイルモノ (メタ) アクリレート等のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有モノマー、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカプロラクタム、*N*, *N*-ジメチル (メタ) アクリルアミドその他、スチレン、メチル核置換スチレン等が挙げられる。

【0019】前記C成分の官能基を4個以上有する架橋剤モノマーとしてはペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン付加物ヘキサ (メタ) アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリレンジイソシアネートウレタンプレポリマー等を挙げることができる。

【0020】前記モノマーの配合割合はA成分の一般式〔1〕で表されるモノマーを5~89.99重量%、B成分のビニル系モノマーを10~94.99重量%、C成分の官能基を4個以上有する架橋剤モノマーを0.01~20重量%の範囲が好ましい。

【0021】本発明で得られるソフトコンタクトレンズ材料は、前記A、BおよびC成分の単量体を共重合することにより得ることができる。その重合に際して、一般的なラジカル重合開始剤を用いるラジカル重合法によって実施される。例えば塊状重合等の公知の技術によって行うことができる。ラジカル重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジイソプロピルジカーボネート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、*t*-ブチルペルオキシジイソブチレート、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩、アゾビス (4-シアノ吉草酸)、アゾビスイソブチルアミド二水和物、過硫酸カリウム等を用いることができる。重合開

始剤の使用量としては、全モノマー100重量部に対して0.01~10重量部、さらに好ましくは0.1~5重量部である。

【0022】また、この重合は適当な溶剤の存在下で行うこともでき、単量体の配合物100重量部に対して、100~5000重量部の範囲で使用することができる。

【0023】使用できる溶剤としては、水、メタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン、酢酸エチル等が挙げられる。

【0024】また、重合温度は重合開始剤の種類によって異なるが、20~140℃が好ましく、重合時間は6~120時間が好ましい。

【0025】さらに、得られるコンタクトレンズの物性に影響を与えない範囲で、色素、染料、顔料、紫外線吸収剤等を含んでもよい。例えば、青色201号、青色204号、紫色201号、赤色404号、緑色202号、青色404号等の色素または顔料、2- (2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (ヒドロキシ) ベンゾフェノン等の紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0026】本発明のソフトコンタクトレンズ材料を目的のレンズの形状にするには、前記ラジカル重合条件に基づいて、例えば、(イ) 前記原料モノマーを試験管等の適当な容器の中にて共重合させ、丸棒またはブロックを得た後、切削、研磨等の機械的加工する方法、(ロ) 所定の型枠に前記原料モノマーと重合開始剤とを注入し、鋳型重合によって直接コンタクトレンズを成形する方法、(ハ) 加熱または光照射を行いながらキャストする方法、又は(ニ) 予めラジカル重合法等で重合物を製造した後、重合物を適当な溶剤に溶解し、キャスト法により溶剤を除去する方法等により得ることができる。

【0027】本発明のソフトコンタクトレンズ材料から作製されるソフトコンタクトレンズの含水率は10~80%が好ましい。含水率が10%未満の場合は装用感が低下し、80%を越えると強度が低下するので好ましくない。

【0028】

【発明の効果】本発明のソフトコンタクトレンズ材料は、A成分のホスホリルコリン類似基を含有する単量体とB成分の共重合可能な単官能ビニル系単量体およびC成分の官能基を4個以上有する架橋性単量体とを単量体組成物を重合させてなるソフトコンタクトレンズ材料であり、A成分による抗タンパク吸着性、抗脂質吸着性等の耐汚染性の性能を有し、装用感に優れるとともに、C成分による機械的強度、耐久性に優れる。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

2-メタクリロイルオキシエチル-2-(トリメチルアンモニオ)エチルホスフェート(MEPC)15重量部、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート(HEMA)83重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(PETMA)2重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部を試験管状ガラス型重合管に注入し、系内の窒素置換と脱気を行い、密封して加熱硬化を行った。加熱は恒温槽中で30~100℃に50時間かけて昇温して行った。重合終了後、硬化物を型から取りだし、通常の加工法により、切削、研磨を行い、所定のテストピースを作成し、次に示す測定方法で各物性値を評価した。結果を表1に併せて示した。

【0030】(1) 含水率

0.9重量%生理食塩水中に浸漬して飽和含水状態とした後、重量を測定し、次式により算出した。

$$\text{含水率}(\%) = \{(W_1 - W_2) / W_1\} \times 100$$

ここで、 W_1 ：飽和含水時の重量、 W_2 ：乾燥重量を示す。

【0031】(2) 酸素透過性

表1

*

【表1】

			実 施 例								
			1	2	3	4	5				
単 体 組 成	A 成 分	(種類と量)	15	30	15	30	10				
		MEPC									
	MPPC	—	—	—	—	—					
	B 成 分	(種類と量)	83	44	80	69	—				
		HEMA									
		MA						—	25	—	—
		NVP						—	—	—	85
	MMA	—	—	—	—	—					
	C 成 分	(種類と量)	2	1	—	—	5				
		PETMA									
PDPEHA		—						—	5	1	
DPETHA	—	—	—	—	—						
その他	(種類と量)	—	—	—	—	—					
	DEGMA										
TEGMA	—	—	—	—	—						
小計			100	100	100	100	100				
測定結果	含水率 (%)		58	71	55	65	77				
	酸素透過性		27	40	24	36	44				
	引張強度		261	211	275	202	303				

【0036】

【表2】

* 製科研式フィルム酸素透過測定装置(理化精機工業(株)社製)を用いて、35℃、0.9重量%生理食塩水中の酸素透過係数を測定した。

【0032】(3) 機械的強度

室温23℃、0.9重量%の生理食塩水中で飽和状態とした平板を幅2mm、長さ10mm、厚さ0.2mmの短冊状に切り出して試験片とし、引張試験機(山電(株)製、レオナーRE3305型)を用いて、1mm/secの引張速度で試験した。

【0033】実施例2~10

実施例1の単体成分を表1、2に示した各組成および配合割合に代えた以外は、実施例1と同様に重合を行い、物性値を測定した。結果を表1、2に示す。

【0034】比較例1~3

重合成分を表3に示した各組成及び配合割合に代えた以外は、実施例1と同様に重合を行い、物性値を測定した。結果を表3に示す。

【0035】

表2

			実 施 例				
			6	7	8	9	10
単 量 体 組 成	A 成 分	(種類と量)					
		MEPC MPPC	— 10	— 20	— 15	— 20	— 20
	B 成 分	(種類と量)					
		HEMA	53	79	68	—	53
		MA	—	—	—	—	25
		NVP	35	—	—	75	—
		MMA	—	—	15	—	—
	C 成 分	(種類と量)					
		PETMA	2	1	—	—	—
		PDPEHA	—	—	2	—	—
		DPETHA	—	—	—	5	2
	そ の 他	(種類と量)					
		DEGMA	—	—	—	—	—
		TEGMA	—	—	—	—	—
	小計		100	100	100	100	100
測 定 結 果	含水率 (%)		78	55	59	70	75
	酸素透過性		46	23	29	40	43
	引張強度		348	216	226	200	228

【0037】

【表3】

表3

			比 較 例		
			1	2	3
単 量 体 組 成	A 成 分	(種類と量)			
		MEPC MPPC	15 —	10 —	— 15
	B 成 分	(種類と量)			
		HEMA	83	—	68
		MA	—	—	—
		NVP	—	85	—
		MMA	—	—	15
	C 成 分	(種類と量)			
		PETMA	—	—	—
		PDPEHA	—	—	—
		DPETHA	—	—	—
	そ の 他	(種類と量)			
		DEGMA	2	5	—
		TEGMA	—	—	2
	小計		100	100	100
測 定 結 果	含水率 (%)		51	74	55
	酸素透過性		20	42	23
	引張強度		118	50	110

【0038】なお、表中の略記は以下の化合物を示す。

A成分；

MEPC：2-（メタクリロイルオキシ）エチル-2'-
-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、
MPPC：3-（メタクリロイルオキシ）プロピル-
2'-（トリメチルアンモニオ）エチルホスフェート、
B成分；

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート、
MA：メタクリル酸、

NVP：N-ビニルピロリドン、

30 MMA：メチルメタクリレート、

C成分；

PETMA：ペンタエリスリトールテトラメタクリレ-
ート

PDPEHA：プロピオン酸ジペンタエリスリトールヘ
キサアクリレート

DPETHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレ-
ート

その他成分；

DEGMA：ジエチレングリコールジメタクリレート

40 TEGMA：トリエチレングリコールジメタクリレート

注*酸素透過性の単位；(*) $\times 10^{-11}$ ml (ST
P) $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$

【0039】以上の結果から本発明の実施例は2官能単
量体を用いた比較例に比べて、機械的強度に優れ、ソフ
トコンタクトレンズ材料として優れることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 中林 宣男
千葉県松戸市小金原5-6-20
(72)発明者 石原 一彦
東京都小平市上水本町3-16-37

Fターム(参考) 2H006 BB01 BB06
4J100 AL08P AL08Q AL63R AL65R
BA21R BA32P BA32Q BA63P
BA63Q CA06 FA03 FA19
JA34